

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805987.0

C10M169/00

//(C10M169/04, 10

7: 24, 127: 06,

105: 38, 145: 34)

C10N40: 30

[43] 公开日 2001 年 6 月 20 日

[11] 公开号 CN 1300316A

[22] 申请日 1999.5.12 [21] 申请号 99805987.0

[30] 优先权

[32] 1998.5.13 [33] JP [31] 130800/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/02449 1999.5.12

[87] 国际公布 WO99/58628 日 1999.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.9

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都千代田区

[72] 发明人 坂上众一 武居正彦 高木实

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 邵红

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 冷冻机油组合物

[57] 摘要

本发明提供一种在使用氢氟烃类、烃类、醚类、二氧化碳类或氨类作为制冷剂的情况下不易造成毛细管堵塞的冷冻机油组合物,该冷冻机油组合物是通过向一种含有选自聚乙烯醚和多元醇酯中的至少一种含氧类合成油的基油中配合进相当于组合物总量 1—20 重量%的聚亚烷基二醇烷基醚或者配合进相当于组合物总量 1—40 重量%并且数均分子量为 100—1,000 的烷基苯而形成的产品。

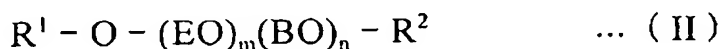
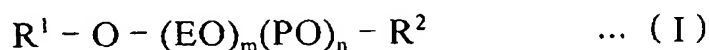
ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 冷冻机油组合物，其特征在于，它是通过向含有选自聚乙烯醚和多元醇酯中的至少一种含氧类合成油的基油中，配合进相当于组合物总量 1~20 重量%，数均分子量为 500~3,000 并由下述通式 (I) 或

5 (II)



10 (式中，EO 表示氧化乙烯基；PO 表示氧化丙烯基；BO 表示氧化丁烯基；m 和 n 表示满足上述分子量的正数；R¹ 和 R² 表示氢或碳原子数 1~10 的烷基，另外，R¹ 和 R² 可以相同，但不能同时为氢原子) 表示的聚亚烷基二醇烷基醚而形成的。

2. 冷冻机油组合物，其特征在于，它是通过向含有由下述通式

15 (XVII)



20

(式中，R⁴³ 表示在碳原子数 1~3 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (A) 和由下述通式 (XVIII)



25

30 (式中，R⁴⁴ 表示在碳原子数 3~20 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (B) 的聚乙烯醚共聚物[但是，构成单元 (A) 中的 R⁴³ 与构成单元 (B) 中的 R⁴⁴ 互不相同]的基油中，配合进相当于组合物总

冷冻机油组合物

5

技术领域

10

本发明涉及冷冻机油组合物，更具体地说，涉及一类具有优异性能的冷冻机油组合物，所说的优异性能是指，在使用氢氟烃类、氟代烃类、烃类、醚类、二氧化碳或氨类，优选使用氢氟烃类，代替那些引起环境污染问题的含氯氟烃作为制冷剂时，不易造成毛细管的堵塞等。

背景技术

15

20

25

30

通常，压缩型冷冻机至少包含有压缩机、冷凝器、膨胀装置（膨胀阀等）、蒸发器或者还含有干燥器，制冷剂与润滑油的混合液体在冷冻机的密闭系统内循环。迄今为止，作为压缩型冷冻机特别是空调器的制冷剂，大多数都是使用一氯二氟甲烷（以下称为 R22）或一氯二氟甲烷与一氯五氟乙烷按重量比 48.8:51.2 形成的混合物（以下称为 R502），另外，作为润滑油，可以使用那些能够满足上述特性要求的各种矿物油或合成油。然而，由于 R22 或 R502 会破坏同温层中的臭氧层，从而造成环境污染，因此在世界上对其进行严格限制。为此，作为新的制冷剂，以 1,1,1,2-四氟乙烷；二氟甲烷；五氟乙烷；1,1,1-三氟乙烷（下面分别将它们称为 R134a、R32、R125、R143a）为代表的氢氟烃特别引人注意，并已将其作为替换产品。这类氢氟烃，特别是其中的 R134a、R32、R125、R143a，不会破坏臭氧层，因此适合作为压缩型冷冻机用制冷剂使用。然而，在将上述的氢氟烃单独使用时存在如下问题，例如，在《能量·资源》第 16 卷，第 5 期，第 474 页中报导：（1）在用 R134a 代替 R22 用于空调器中时，其运行压力低，与 R22 相比，其能力约低 40%，效率约低 5%；（2）R32 的效率虽然比 R22 要高，但是其运行压力高，有轻微的可燃性；（3）R125 虽然是不燃的，但是其临界压力低和效率低。另外，R143a 和 R32 同样地存在可燃的问题。

作为压缩型冷冻机用制冷剂，人们希望在不改变现有冷冻装置的情况下就能直接使用，但是由于上述问题，在实际上必须使用由上述

的氢氟烃混合而成的制冷剂。也就是说，为了代替现行的 R22、R502 制冷剂，从效率方面考虑应使用具有可燃性的 R32、R143a，但是为了使制冷剂在总体上成为不燃的，优选是将 R125、R134a 混合到前者中。在《关于 R22 和 R502 替代致冷剂的国际讨论会》，1994，166 页上记载了在使用 R32/R134a 混合物的情况下，当 R32 的含量达到 56 重量%以上时，该混合物就变成了可燃性的。虽然不能对致冷剂的组成作一概性的规定，但是从不燃性方面考虑，优选是使用那些含有 45 重量%以上 R125 或 R134a 等不燃性氢氟烃的制冷剂。

另一方面，由于冷冻剂在冷冻机内的不同条件下使用，因此不希望用于混合的氢氟烃成分在冷冻系统内各个区域中存在较大的差异。在冷冻系统中，制冷剂可以成为气体和液体两种状态，因此，当用于混合的氢氟烃的沸点相互差别较大时，由于上述的理由，混合制冷剂的成分在冷冻系统内的各个区域中可能存在较大差异。

R32、R143a、R125 和 R134a 的沸点分别为 -51.7°C 、 -47.4°C 、 -48.5°C 和 -26.3°C ，因此在将 R134a 用于氢氟烃混合制冷剂体系中时，必须注意到上述的沸点差异。因此，在使用 R125 的混合制冷剂中，R125 的含量优选为 20~80 重量%，特别优选为 40~70 重量%。当 R125 的含量不足 20 重量%时，为了向其赋予不燃性，还必须加入象 R134a 等沸点差异较大的制冷剂，由于上述的理由，这是不希望的。另外，如果 R125 的含量超过 80 重量%，则会使其效率降低，因此也不好。

从这些观点考虑，作为现有 R22 制冷剂的替代品，优选是由 R32、R125 和 R134a 按重量比 23:25:52 形成的混合物（下文称为 R407C）和按重量比 25:15:60 形成的混合物；由 R32 和 R125 按重量比 50:50 形成的混合物（下文称为 R410A）；由 R32 与 R125 按重量比 45:55 形成的混合物（下文称为 R410B）。另一方面，作为现有 R502 制冷剂的替代品，优选是由 R125、R143a 和 R134a 按重量比 44:52:4 形成的混合物（下文称为 R404A）或者由 R125 和 R143a 按重量比 50:50 形成的混合物（下文称为 R507）。

这种氢氟烃类制冷剂具有与以往的制冷剂不同的性质，作为能够与其并用的冷冻机油，已知可供使用的是那些以例如具有特定结构的聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚乙烯醚等作为基油并向其中配合进抗氧化剂、特压添加剂、消泡剂等各种添加剂而形成的产品。

另一方面，在冷冻机的冷冻循环系统中配备有一种被称为毛细管的膨胀阀。该毛细管是一种细管子，其直径只有 0.7 mm 左右，因此容易堵塞。毛细管的堵塞现象是决定冷冻循环寿命的最主要的因素。可是，由于使用上述的添加剂而引起淤渣的积累，这些淤渣就成为堵塞毛细管的原因。因此，人们期待开发一种能够溶解那些引起毛细管堵塞的物质的添加剂，并希望出现一种含有这类添加剂的冷冻机油组合物。

发明内容

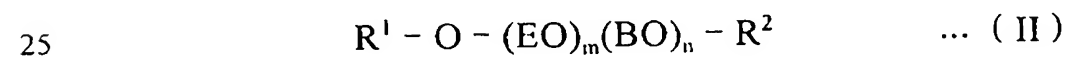
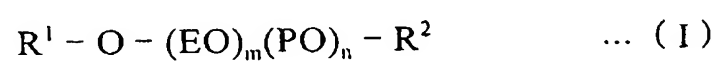
本发明从上述观点出发，其目的是提供一种优良的冷冻机油组合物，这种冷冻机油组合物在使用氢氟烃类、烃类、醚类、二氧化碳类或氨类，优选使用氢氟烃类，代替那些引起环境污染问题的含氯氟烃作为制冷剂时，不易造成毛细管的堵塞。

本发明者们为此进行了深入的研究，结果发现，通过向一类含有聚乙烯醚或多元醇酯的含氧类合成油的基油中配合进特定的聚亚烷基二醇烷基醚或烷基苯，就能有效地达到上述本发明的目的，至此便完成了本发明。

也就是说，本发明的技术要点如下。

(第一发明)

(1) 冷冻机油组合物，其特征在于，它是通过向含有选自聚乙烯醚和多元醇酯中的至少一种含氧类合成油的基油中，配合进相当于组合物总量 1~20 重量%，数均分子量为 500~3,000 并由下述通式 (I) 或 (II)



(式中，EO 表示氧化乙烯基；PO 表示氧化丙烯基；BO 表示氧化丁烯基；m 和 n 表示满足上述分子量的正数；R¹ 和 R² 表示氢或碳原子数 1~10 的烷基。另外，R¹ 和 R² 可以相同，但不能同时为氢原子)

表示的聚亚烷基二醇烷基醚而形成的。

(2) 冷冻机油组合物，其特征在于，它是通过向含有由下述通式 (XVII)



5

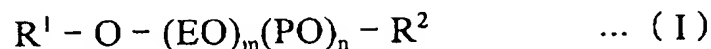
(式中, R^{43} 表示在碳原子数 1~3 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (A) 和由下述通式 (XVIII)



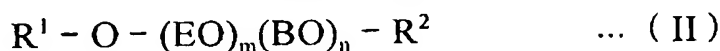
10

(式中, R^{44} 表示在碳原子数 3~20 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (B) 的聚乙烯醚共聚物[但是, 构成单元 (A) 中的 R^{43} 与构成单元 (B) 中的 R^{44} 互不相同]的基油中, 配合进相当于组合物总量 1~20 重量%, 数均分子量为 500~3,000 并由下述通式 (I) 或 (II)

15



20



(式中, EO 表示氧化乙烯基; PO 表示氧化丙烯基; BO 表示氧化丁烯基; m 和 n 表示满足上述分子量的正数; R^1 和 R^2 表示氢或碳原子数 1~10 的烷基。另外, R^1 和 R^2 可以相同, 但不能同时为氢原子)

25

表示的聚亚烷基二醇烷基醚而形成的产品。

(第二发明)

(3) 冷冻机油组合物, 其特征在于, 它是通过向含有选自聚乙烯醚和多元醇酯中的至少一种含氧类合成油的基油中, 配合进相当于组合物总量 1~40 重量%, 数均分子量为 100~1,000 的烷基苯而形成的产品。

30

(4) 冷冻机油组合物, 其特征在于, 它是通过向含有由下述通式 (XVII)



5

(式中, R^{43} 表示在碳原子数 1~3 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (A) 和由下述通式 (XVIII)



10

(式中, R^{44} 表示在碳原子数 3~20 的分子内具有或没有醚键的烃基) 表示的构成单元 (B) 的聚乙烯醚共聚物[但是, 构成单元 (A) 中的 R^{43} 与构成单元 (B) 中的 R^{44} 互不相同]的基油中, 配合进相当于组合物总量 1~40 重量%, 数均分子量为 100~1,000 的烷基苯而形成的产品。

用于实施发明的最佳方案

下面说明本发明的实施方案。

20

首先, 在本发明的冷冻机油组合物中, 可以使用含有选自聚乙烯醚和多元醇酯的含氧类合成油作为基油。对该合成油的粘度没有特别限制, 但它 40℃ 时的运动粘度适宜为 2~500 mm^2/s , 优选为 5~200 mm^2/s , 特别优选为 10~100 mm^2/s 的范围。另外, 对作为该基油的低温流动性指标的流动点没有特别限制, 但是希望其流动点在 -10℃ 以下, 对于上述含氧类合成油将在最后进行详细说明。

25

下面说明用于配合到基油中的聚亚烷基二醇烷基醚和烷基苯。

作为本申请第一发明的添加剂的聚亚烷基二醇烷基醚, 其数均分子量为 500~3,000, 它可用上述通式 (I) 或通式 (II) 表示。

30

在上述的通式 (I) 或 (II) 中, R^1 和 R^2 表示氢或碳原子数 1~10 的烷基, 该烷基可以是直链状或支链状。作为该烷基的具体例子, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基和各种癸基。如果该烷基的碳

原子数超过 10, 则该添加剂在基油中的溶解性变差, 因此不好。该烷基的碳原子数优选为 1~6, 更优选为 3 或 4。注意, R^1 和 R^2 可以相同, 但它们不能同时为氢。另外, 特别优选的是那些在 R^1 和 R^2 中有一个是氢的聚亚烷基二醇单烷基醚。在此情况下, 另一个 R^1 或 R^2 优选是丙基或丁基。

在上述的通式 (I) 或 (II) 中, EO 与 PO 或者 EO 与 BO 可以按无规结合, 也可以按嵌段结合。另外, m 和 n 表示满足上述分子量的正数, 而 m/n 之比优选在 5/95~40/60 的范围内。

在本发明中, 由上述通式 (I) 或 (II) 表示的聚亚烷基二醇烷基醚的数均分子量必须在 500~3,000 的范围内。如果不足 500, 则其体积电阻率降低, 电绝缘性变差。另外, 如果超过 3,000, 则它与制冷剂的互溶性变差, 因此不好。其数均分子量优选在 800~2,000 的范围内。另外, 其分子量分布优选在 200~10,000 的范围内。另外, 它在 40℃ 时的运动粘度优选在 10~200 mm²/s 的范围内, 更优选在 30~100 mm²/s 的范围内。

在本申请第一发明的冷冻机油组合物中, 上述的聚亚烷基二醇烷基醚可以一种或两种以上组合使用。另外, 其配合量优选相当于组合物总量的 1~20 重量%。如果该配合量不足 1 重量%, 则不能充分发挥本发明的目的, 但如果超过 20 重量%, 则其体积电阻率降低, 电绝缘性变差。该配合量优选在 2~15 重量%的范围内。

下面说明作为本申请第二发明的添加剂的烷基苯。

该烷基苯只要其数均分子量在 100~1,000 的范围内即可, 对其分子结构没有特殊限定。其数均分子量如果不足 100, 则它防止毛细管堵塞的效果小, 而如果超过 1,000, 则它与制冷剂的互溶性变差, 所以都不好。另外, 其分子量分布优选在 500~3,000 的范围内。进而, 它在 40℃ 时的运动粘度优选在 2~100 mm²/s 的范围内, 更优选在 5~70 mm²/s 的范围内。

在该烷基苯的结构中, 优选具有 1~4 个碳原子数 4~20 的烷基。作为烷基的具体例子, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基、各种十一烷基、各种十二烷基、各种十三烷基、各种十四烷基、各种十五烷基、各种十六烷基、各种十七烷基、各种十八烷基、

各种十九烷基和各种二十烷基。该烷基可以是直链状或支链状，但是从稳定性和粘度特性等方面考虑，优选是支链状。特别是从容易获得方面考虑，更优选是那些由丙烯、丁烯、异丁烯等低聚物衍生的支链状的烷基。在上述的烷基苯中，烷基的个数优选为 1~4 个，但是从其稳定性和容易获得这两方面考虑，最好使用具有 1 个或 2 个烷基的烷基苯，也就是单烷基苯、二烷基苯或它们的混合物。

在本申请的第二发明的冷冻机油组合物中，上述的烷基苯可以一种或两种以上组合使用。另外，其配合量应相当于组合物总量的 1~40 重量%。该配合量如果不足 1 重量%，则不能充分发挥本发明的目的，而如果超过 40 重量%，则看不到随着其用量比例的增加而提高的效果，而且这时它与制冷剂的互溶性降低。该配合量优选在 5~35 重量%的范围内。

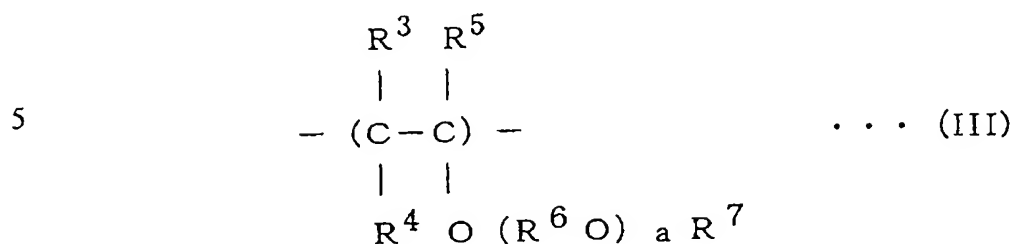
在本发明的冷冻机油组合物中，可以根据需要适宜地配合进各种公知的添加剂，例如：磷酸酯、亚磷酸酯等的特压添加剂；酚类、胺类等的抗氧化剂；苯基缩水甘油醚、环己烯化氧和环氧化大豆油等环氧化化合物的酸捕获剂；苯并三唑及其衍生物等的铜钝化剂；硅油、氟化硅油等的消泡剂等。上述添加剂的配合量应相当于冷冻机油组合物总量的 0.01~2 重量%。

在使用本发明的冷冻机油组合物的冷冻机中，作为适用的制冷剂，可以使用氢氟烃类、氟代烃类、烃类、醚类、二氧化碳类或氨类制冷剂，其中优选是氢氟烃类制冷剂。作为这种氢氟烃类制冷剂，优选的例子有：1,1,1,2-四氟乙烷（R134a）、二氟甲烷（R32）、五氟乙烷（R125）和 1,1,1-三氟乙烷（R143a），它们可以单独使用，也可以两种以上组合使用。这些氢氟烃不会破坏臭氧层，很适合作为压缩冷冻机的制冷剂使用。另外，作为混合制冷剂的例子，可以举出：由 R32、R125 和 R134a 按重量比 23:25:52 形成的混合物（下文称为 R407C），由它们按重量比 25:15:60 形成的混合物；由 R32 和 R125 按重量比 50:50 形成的混合物（下文称为 R410A）；由 R32 和 R125 按重量比 45:55 形成的混合物（下文称为 R410B），由 R125、R143a 和 R134a 按重量比 44:52:4 形成的混合物（下文称为 R404A）；由 R125 和 R143a 按重量比 50:50 形成的混合物（下文称为 R507）等。

最后详细地描述作为本发明的冷冻机油组合物的基油使用的含氧

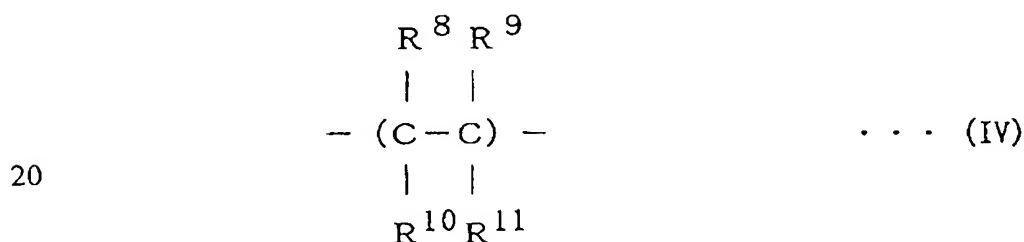
类合成油。

作为上述聚乙烯醚的例子，可以举出那些具有由通式 (III)



(式中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基，它们之间可以相同或不同， R^6 表示碳原子数 1~10 的二价烃基或碳原子数 2~20 含有醚键氧的二价烃基， R^7 表示碳原子数 1~20 的烃基， a 表示一个平均值在 0~10 范围内的数， $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$ 的构成单元可以相同或不同，另外，当具有多个 R^6O 的情况下，各个 R^6O 之间也可以相同或不同) 表示的构成单元的聚乙烯醚类化合物 (1)。

另外，由那些具有按上述通式 (III) 表示的构成单元和按下述通式 (IV)



(式中， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~20 的烃基，它们之间可以相同或不同，另外， $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ 在每一个构成单元中可以相同或不同) 表示的构成单元的嵌段或无规共聚物形成的聚乙烯醚化合物 (2) 也可以使用。另外，由上述聚乙烯醚类化合物 (1) 和聚乙烯醚类化合物 (2) 的混合物形成的聚乙烯醚类化合物 (3) 也可以使用。

在上述通式 (III) 中的 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~8，优选是 1~4 的烃基。此处所谓的烃基，具体地可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基等的烷基；环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基；苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、

各种二甲基苯基等的芳基；苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基等的芳烷基。另外，作为上述的 $R^3 \sim R^5$ ，特别优选的是氢原子。

另一方面，在通式 (III) 中， R^6 表示碳原子数 1~10，优选 2~10 的二价烃基或碳原子数 2~20 含有二价醚键氧的烃基，此处所谓碳原子数 1~10 的二价烃基，具体地可以举出：亚甲基、亚乙基、苯亚乙基、1,2-亚丙基、2-苯基-1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、各种亚丁基、各种亚戊基、各种亚己基、各种亚庚基、各种亚辛基、各种亚壬基、各种亚癸基等的二价脂基；环己基、甲基环己基、乙基环己基、二甲基环己基、丙基环己基等在脂环式烃上具有两个键合位置的脂环式基团；各种亚苯基、各种甲基亚苯基、各种乙基亚苯基、各种二甲基亚苯基、各种亚萘基等的二价芳基；甲苯、二甲苯、乙苯等在烷基芳烃的烷基部分和芳烃部分均具有一价键合位置的烷芳基；二甲苯、二乙苯等在多烷基芳烃的烷基部分具有键合位置的烷芳基等。其中，特别优选的是碳原子数 2~4 的脂基。

另外，作为碳原子数 2~20 含有醚键氧的二价烃基的优选具体例，可以举出：甲氧亚甲基、甲氧亚乙基、甲氧甲基亚乙基、1,1-双甲氧甲基亚乙基、1,2-双甲氧甲基亚乙基、乙氧甲基亚乙基、(2-甲氧基乙氧基)甲基亚乙基、(1-甲基-2-甲氧基)甲基亚乙基等。应予说明，在通式(II)中的 a 表示 R^6O 的重复次数，其平均值在 0~10，优选在 0~5 的范围内。当具有多个 R^6O 时，各个 R^6O 之间可以相同或不同。

另外，在通式(III)中的 R^7 表示碳原子数 1~20，优选 1~10 的烃基，此处所说的烃基，具体地可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、各种丁基、各种戊基、各种己基、各种庚基、各种辛基、各种壬基、各种癸基等的烷基；环戊基、环己基、各种甲基环己基、各种乙基环己基、各种丙基环己基、各种二甲基环己基等的环烷基；苯基、各种甲基苯基、各种乙基苯基、各种二甲基苯基、各种丙基苯基、各种三甲基苯基、各种丁基苯基、各种萘基等的芳基；苄基、各种苯乙基、各种甲基苄基、各种苯丙基、各种苯丁基等的芳烷基等。

30 上述的聚乙烯醚类化合物(1)是一种具有由上述通式(III)表示的构成单元的化合物,其重复次数(聚合度)可以根据所需的粘度适宜地选择。另外,该聚乙烯醚类化合物的碳/氧摩尔比优选在4.2~7.0

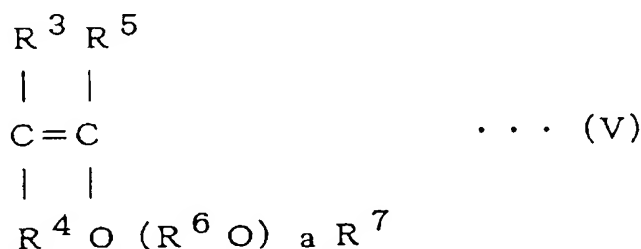
的范围内。如果该摩尔比不足 4.2，则其吸湿性有可能增高，而如果超过 7.0，则它与制冷剂的互溶性有可能降低。

另外，上述聚乙烯醚类化合物 (2) 是一种由具有按上述通式 (III) 表示的构成单元和按上述通式 (IV) 表示的构成单元的嵌段或无规共聚物构成的化合物，在该通式 (IV) 中， $R^8 \sim R^{11}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~20 的烃基，它们之间可以相同或不同。此处，作为碳原子数 1~20 的烃基，可以举出那些与上文对通式 (III) 中的 R^7 进行说明时所示基团相同的基团。另外， $R^8 \sim R^{11}$ 在每一个构成单元中也可以相同或不同。

由具有按该通式 (III) 表示的构成单元和按通式 (IV) 表示的构成单元的嵌段或无规共聚物形成的聚乙烯醚类化合物 (2) 的聚合度，可以根据所需的粘度适宜地选择。另外，该聚乙烯醚类化合物的碳/氧摩尔比优选在 4.2~7.0 的范围内。如果该摩尔比不足 4.2，则其吸湿性有可能增高，而如果超过 7.0，则它与制冷剂的互溶性有可能降低。

另外，聚乙烯醚化合物 (3) 是由上述聚乙烯醚类化合物 (1) 与上述聚乙烯醚类化合物 (2) 的混合物形成的，但对其混合比例没有特别限制。

适用于本发明中的聚乙烯醚类化合物 (1) 和 (2) 可以通过使那些分别与它们对应的乙烯醚类单体进行聚合来制造，以及使那些对应的具有烯烃双键的烃类单体与对应的乙烯醚类单体进行共聚来制造。可供使用的乙烯醚类单体是一类由下述通式 (V)



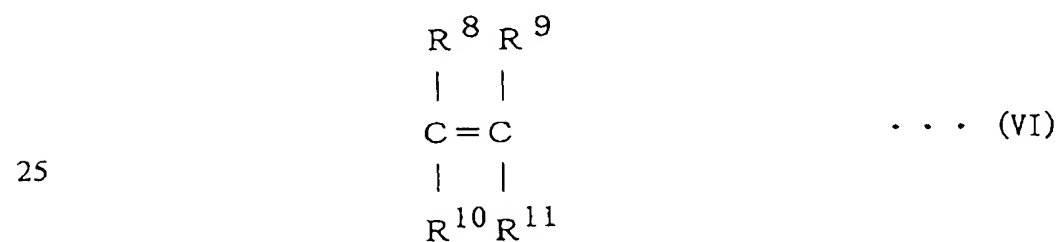
(式中， $R^3 \sim R^7$ 和 a 的定义同上)

表示的化合物。这种乙烯醚类单体包括与上述聚乙烯醚类化合物 (1)、(2) 相对应的各种单体，作为具体例子，可以举出：乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基正丙基醚、乙烯基异丙基醚、乙烯基正丁基醚、乙烯基异丁基醚、乙烯基仲丁基醚、乙烯基叔丁基醚、乙烯基正戊基

醚、乙烯基正己基醚、乙烯基-2-甲氧基乙基醚、乙烯基-2-乙氧基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-1-甲基乙基醚、乙烯基-2-甲氧基-2-甲基醚、乙烯基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-1,4-二甲基-3,6-二氧杂庚基醚、乙烯基-1,4,7-三甲基-3,6,9-三氧杂癸基醚、乙烯基-2,6-二氧杂-4-庚基醚、乙烯基-2,6,9-三氧杂-4-癸基醚、1-甲氧基丙烯、1-乙氧基丙烯、1-正丙氧基丙烯、1-异丙氧基丙烯、1-正丁氧基丙烯、1-异丁氧基丙烯、1-仲丁氧基丙烯、1-叔丁氧基丙烯、2-甲氧基丙烯、2-乙氧基丙烯、2-正丙氧基丙烯、2-异丙氧基丙烯、2-正丁氧基丙烯、2-异丁氧基丙烯、2-仲丁氧基丙烯、2-叔丁氧基丙烯、1-甲氧基-1-丁烯、1-乙氧基-1-丁烯、1-正丙氧基-1-丁烯、1-异丙氧基-1-丁烯、1-正丁氧基-1-丁烯、1-异丁氧基-1-丁烯、1-仲丁氧基-1-丁烯、1-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-1-丁烯、2-乙氧基-1-丁烯、2-正丙氧基-1-丁烯、2-异丙氧基-1-丁烯、2-正丁氧基-1-丁烯、2-异丁氧基-1-丁烯、2-仲丁氧基-1-丁烯、2-叔丁氧基-1-丁烯、2-甲氧基-2-丁烯、2-乙氧基-2-丁烯、2-正丙氧基-2-丁烯、2-异丙氧基-2-丁烯、2-正丁氧基-2-丁烯、2-异丁氧基-2-丁烯、2-仲丁氧基-2-丁烯、2-叔丁氧基-2-丁烯等。

20 这些乙烯基醚类单体可以按公知的方法制造。

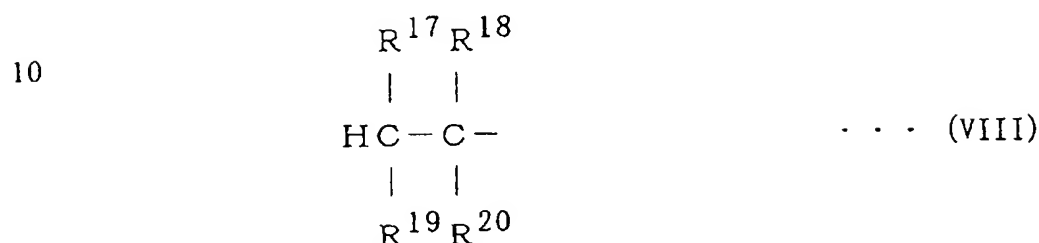
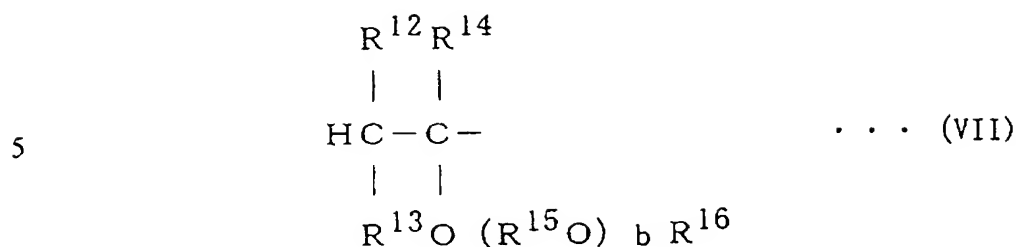
另外，具有烯烴双键的烴类单体可由下述通式(VI)表示



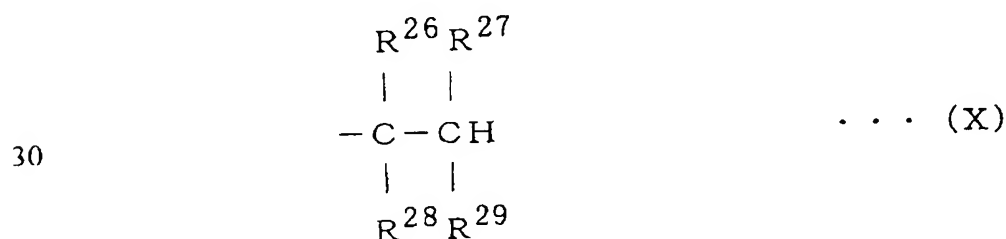
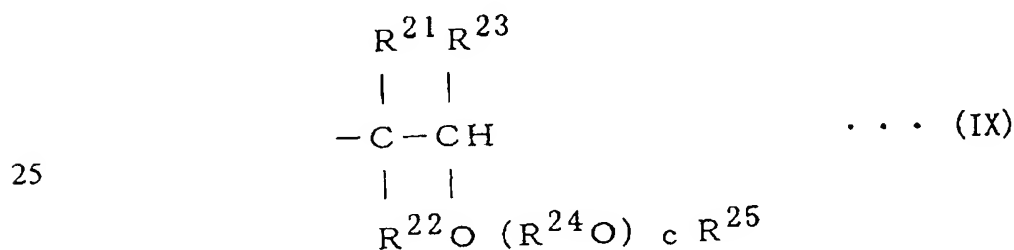
30 (式中， $R^8 \sim R^{11}$ 的定义同上)，作为该单体的例子，可以举出：乙烯、丙烯、各种丁烯、各种戊烯、各种己烯、各种庚烯、各种辛烯、二异丁烯、三异丁烯、苯乙烯、各种烷基取代的苯乙烯等。

作为适用于本发明中的聚乙烯醚类化合物，优选是那些具有下述末端结构的化合物，也就是说，该化合物的一个末端是由下述通式

(VII) 或 (VIII)

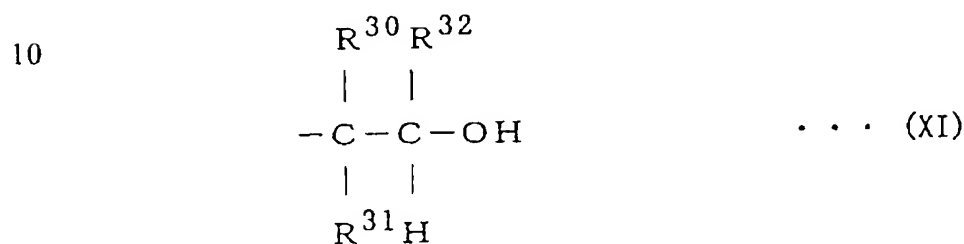


- 15 (式中, $R^{12} \sim R^{14}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基, $R^{12} \sim R^{14}$ 可以相同或不同; $R^{17} \sim R^{20}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~20 的烃基, $R^{17} \sim R^{20}$ 可以相同或不同。 R^{15} 表示碳原子数 1~10 的二价烃基或碳原子数为 2~20 并含有二价醚键氧的烃基, R^{16} 表示碳原子数 1~20 的烃基, b 表示平均值为 0~10 的数, 当含有多个 $R^{15}O$ 的情况下, 各个 $R^{15}O$ 之间可以相同或不同)
- 20 表示的结构, 而且其另一个末端是由通式 (IX) 或 (X)



(式中, $R^{21} \sim R^{23}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基, $R^{21} \sim R^{23}$ 可以相同或不同; $R^{26} \sim R^{29}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~20 的烃基, $R^{26} \sim R^{29}$ 可以相同或不同。 R^{24} 表示碳原子数 1~10 的二价烃基或碳原子数为 2~20 并含有醚键氧的二价烃基, R^{25} 表示碳原子数 1~20 的烃基, c 表示平均值为 0~10 的数, 当含有多个 $R^{24}O$ 时, 各个 $R^{24}O$ 之间可以相同或不同)

表示的结构, 以及其一个末端是由上述通式 (VII) 或 (VIII) 表示的结构, 而且其另一个末端是由通式 (XI)



(式中, $R^{30} \sim R^{32}$ 各自表示氢原子或碳原子数 1~8 的烃基, 它们可以相同或不同)。
表示的结构。

在这些聚乙烯醚类化合物中, 特别是下面举出的化合物更适合作为本发明的冷冻机油组合物的基油使用。

(1) 一类化合物, 其一个末端具有由通式 (VII) 或 (VIII) 表示的结构, 而且其另一个末端具有由通式 (IX) 或 (X) 表示的结构, 在通式 (III) 中的 $R^3 \sim R^5$ 均表示氢原子, a 是 0~4 中的一个数, R^6 是碳原子数 2~4 的二价烃基以及 R^7 是碳原子数 1~20 的烃基。

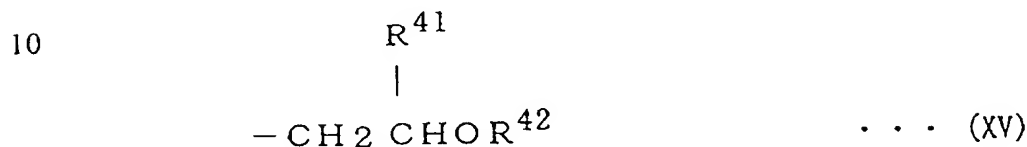
(2) 一类只具有由通式 (III) 表示的构成单元的化合物, 其一个末端具有由通式 (VII) 表示的结构, 而且其另一个末端具有由通式 (IX) 表示的结构, 在通式 (III) 中的 $R^3 \sim R^5$ 均表示氢原子, a 是 0~4 中的一个数, R^6 是碳原子数 2~4 的二价烃基以及 R^7 是碳原子数 1~20 的烃基。

(3) 一类化合物, 其一个末端具有由通式 (VII) 或 (VIII) 表示的结构, 而且其另一个末端具有由通式 (XI) 表示的结构, 在通式 (III) 中的 $R^3 \sim R^5$ 均表示氢原子, a 是 0~4 中的一个数, R^6 是碳原子数 2~4 的二价烃基以及 R^7 是碳原子数 1~20 的烃基。



5

(式中, R^{40} 表示碳原子数 1~8 的烃基)
 表示的构成单元, 而且其重均分子量为 300~3,000 (优选为 300~2,000), 其一侧的末端具有由通式 (XV) 或 (XVI)



15

(式中, R^{41} 表示碳原子数 1~3 的烷基, R^{42} 表示碳原子数 1~8 的烃基)
 表示的结构。

另外, 具有由下述通式 (XVII)

20



25

(式中, R^{43} 表示在碳原子数 1~3 的分子内具有或没有醚键的烃基)
 表示的构成单元 (A) 和由下述通式 (XVIII)

30



(式中, R^{44} 表示一种在碳原子数 3~20 的分子内具有或没有醚键的烃基)

表示的构成单元(B)的聚乙烯醚共聚物[但是, 构成单元(A)中的 R^{43} 与构成单元(B)中的 R^{44} 互不相同]特别适用。较优选的情况是在聚乙烯醚共聚物中的 R^{43} 为碳原子数 1~3 的烷基, R^{44} 为碳原子数 3~20 的烷基; 特别优选的情况是 R^{43} 为甲基或乙基, R^{44} 为碳原子数 3~6 的烷基; 其中, 最优选的情况是 R^{43} 为乙基, R^{44} 为异丁基、在此情况下, 作为构成单元(A)与构成单元(B)的比例, 按摩尔比计优选在 95:5~50:50 的范围内, 更优选在 95:5~70:30 的范围内。

10 上述的聚乙烯醚类化合物可以通过自由基聚合法、阳离子聚合法、辐射聚合法等使上述单体聚合来制造。例如, 对于乙烯醚类单体来说, 可以使用下面示出的方法来使其聚合, 这样可以获得所需粘度的聚合物。

15 在聚合开始时, 对于布朗斯台德酸类、路易斯酸类或有机金属化合物类来说, 可以与水、醇类、酚类、缩醛类或乙烯醚类和羧酸的加成物组合起来使用。

20 作为布朗斯台德酸类的例子, 可以举出: 氢氟酸、氢氯酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、硫酸、三氯乙酸、三氟乙酸等。作为路易斯酸类的例子, 可以举出: 三氯化硼、三氯化铝、三溴化铝、四氯化锡、二氯化锌、氯化铁等, 在这些路易斯酸类中, 特别优选的是三氯化硼。另外, 作为有机金属化合物的例子, 可以举出二乙基氯化铝、乙基氯化铝、二乙基锌等。

用于与它们组合的水、醇类、酚类、缩醛类或者乙烯醚类和羧酸的加成物, 可以任意地选择使用。

25 此处, 作为醇类的例子, 可以举出: 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、各种戊醇、各种己醇、各种庚醇、各种辛醇等的碳原子数 1~20 的饱和脂族醇; 烯丙醇等的碳原子数 3~10 的不饱和脂族醇等。

30 在使用乙烯醚类与羧酸类的加成物时, 作为所说羧酸的例子, 可以举出: 乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、正戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、三甲基乙酸、正己酸、2,2-二甲基丁酸、2-甲基戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、庚酸、2-甲基己酸、辛酸、2-乙基己酸、2-

正丙基戊酸、正壬酸、3,5,5-三甲基己酸、辛酸、十一烷酸等。

另外，乙烯醚类可以与聚合时所用的化合物相同或不同。该乙烯醚类与该羧酸类的加成物可以通过将两者混合并在 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下反应来获得，然后可以通过蒸馏等方法将其分离后用于反应中，

5 但是也可以不加分离就直接用于反应中。

在使用水、醇类、酚类时，氢与聚合物的聚合开始端结合，而在使用缩醛类时，氢或来自所用的缩醛类的一个烷氧基就脱离开。另外，在使用乙烯醚类与羧酸的加成物的情况下，来自羧酸部分的烷基羰氧基就与乙烯醚类和羧酸类的加成物脱离开。

10 另一方面，在使用水、醇类、酚类、缩醛类的情况下，聚合物的终止端就变成了缩醛、烯烴或醛。另外，在使用乙烯醚类与羧酸类的加成物的情况下，聚合物的终止端就变成了半缩醛的羧酸酯。

如此获得的聚合物的末端可以通过公知的方法使其变换成所希望的基团。作为所希望基团的例子，可以举出：饱和的烃、醚、醇、酮、腈、酰胺等的残基，但其中优选的是饱和烃、醚和醇的残基。

15 由通式 (V) 表示的乙烯醚类单体的聚合通常在 $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的温度之间开始并在 $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行，但具体的条件随原料或引发剂种类的不同而异。另外，聚合反应一般在反应开始之后 10 秒至 10 小时左右结束。

20 在该聚合反应中，可以按下述方法调节分子量，也就是相对于由上述通式 (V) 表示的乙烯醚类单体，增加水、醇类、酚类、缩醛类和乙烯醚类与羧酸类的加成物的用量，可以获得平均分子量较低的聚合物。另外，增加上述布朗斯台德酸类或路易斯酸类的用量，也可以获得平均分子量较低的聚合物。

25 该聚合反应通常在溶剂的存在下进行。对所用的溶剂没有特别限制，只要其用量达到能够溶解该反应原料的必要量并且其本身在反应中呈惰性的即可，例如己烷、苯、甲苯等的烃类；乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等的醚类溶剂都适合使用。另外，可以通过加入碱来使该聚合反应停止。在聚合反应结束后，可以根据需要施加常规的分
30 分离-纯化处理，从而获得所需的具有由通式 (III) 表示的构成单元的聚乙烯醚类化合物。

如上所述，在本发明中所用的聚乙烯醚类化合物中的碳/氧摩尔比

优选在 4.2~7.0 的范围内，但是可以通过调节原料单体的碳/氧摩尔比来制备该摩尔比处于上述范围内的聚合物。也就是说，通过提高碳/氧摩尔比大的单体的比例，可以获得碳/氧摩尔比大的聚合物，而通过提高碳/氧摩尔比小的单体的比例，可以获得碳/氧摩尔比小的聚合物。

5 另外，如上述乙烯醚类单体的聚合方法中所述，作为引发剂使用的水、醇类、酚类、缩醛类及乙烯醚类与羧酸类的加成物也可以与单体类组合使用。如果使用碳/氧摩尔比大于聚合单体的醇类、酚类等作为引发剂，则可以获得碳/氧摩尔比大于原料单体的聚合物，另一方面，如果使用甲醇或甲氧基乙醇等碳/氧摩尔比小的醇类，则可以获得碳/氧
10 摩尔比小于原料单体的聚合物。

另外，在使乙烯醚类单体与具有烯烃双键的烃类单体进行共聚的情况下，可以获得碳/氧摩尔比大于乙烯醚类单体的碳/氧摩尔比的聚合物，但是该比例可以通过调节所用的具有烯烃双键的烃类单体的比例或其碳原子数来调节。

15 作为上述的多元醇酯，可以举出那些含有至少两个羟基的多羟基化合物的羧酸酯，例如可以使用由通式 (XIX)



20 (式中， R^{45} 表示烃基， R^{46} 表示氢原子或碳原子数 1~22 的烃基， f 表示 2~6 中的整数，多个 $-OCOR^{46}$ 之间可以相同或不同) 表示的化合物。

在上述的通式 (XIX) 中， R^{45} 表示烃基，它可以是直链状或支链状，优选是碳原子数 2~10 的烷基。 R^{46} 可以是氢原子或碳原子数 1~22
25 的烃基，优选是碳原子数 2~16 的烷基。

上述由通式 (XIX) 表示的多元醇酯，可以通过使由通式 (XX)



30 (式中， R^{45} 和 f 的定义同上)
表示的多元醇与由通式 (XXI)



(式中, R^{46} 的定义同上)

表示的羧酸或其酯或酰基卤等的反应性衍生物进行反应来获得。

- 5 作为由上述通式 (XX) 表示的多元醇的例子, 可以举出: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、三甲醇乙烷、三甲醇丙烷、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、山梨醇等。另一方面, 作为由通式 (XXI) 表示的羧酸的例子, 可以举出: 丙酸、丁酸、新戊酸、戊酸、己酸、庚酸、3-甲基己酸、2-乙基己酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、
10 棕榈酸、2-甲基己酸、3-甲基辛酸、3-甲基庚酸、2-乙基庚酸、2-甲基庚酸、2-甲基辛酸等。

下面通过实施例更详细地解释本发明。

实施例 1

- 使用聚乙烯基乙醚 (a) · 聚异丁醚 (b) 的无规共聚物 [a 单元/b
15 单元 (摩尔比) = 9/1, 运动粘度 $68 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C), 数均分子量 720, 简称 PVE] 作为基油, 使用相当于组合物总量 5 重量%的聚氧丁烯 (A) · 聚氧乙烯 (B) 二醇单丁基醚的无规共聚物 [A 单元/B 单元 (摩尔比) = 9/1, 运动粘度 $68 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C), 数均分子量 920, 简称 PAG1] 作为添加剂, 将上述二者配合, 制得了冷冻机油组合物。按照下述要
20 点测定该组合物的毛细管流量降低率、体积电阻率及两层分离温度并据此对其进行评价。所获结果示于表 1 中。

毛细管流量降低率的测定方法

- 向一个由压缩机、毛细管和双重配管型热交换器构成的实机评价
25 装置中充入冷冻机油组合物、制冷剂 (R407C), 使其运转预定的时间 (1,000 小时)。在试验前、后均测定毛细管的氮气流量, 据此求出流量降低率。

体积电阻率的测定方法

按照 JIS C2101 规定的方法在 25°C 下进行测定。

两层分离温度 (制冷剂互溶性) 的测定法

- 30 将试验油与致冷剂 (R410a) 在油分含量为 10% 的条件下封装入一个玻璃安瓿中, 使其温度从室温慢慢地下降, 用肉眼观察是否产生了试验油与制冷剂的二液界面。把分离成清浊两层的温度作为两层分离

温度。

实施例 2

除了使用 5 重量 % 的聚氧丁烯 (A) · 聚氧乙烯 (B) 二醇单丁基醚的无规共聚物 [A 单元/B 单元 (摩尔比) = 8/2, 运动粘度 68 mm²/s (40℃), 数均分子量 950, 简称 PAG2] 作为添加剂之外, 其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

实施例 3

除了使用 10 重量 % 的聚氧丁烯 (A) · 聚氧乙烯 (B) 二醇单丁基醚的无规共聚物 [A 单元/B 单元 (摩尔比) = 7/3, 运动粘度 68 mm²/s (40℃), 数均分子量 1,060, 简称 PAG3] 作为添加剂之外, 其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

实施例 4

除了添加剂的添加量相当于组合物总量的 2 重量 % 之外, 其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

实施例 5

除了使用 30 重量 % 的烷基苯 1 [硬型单烷基苯, 数均分子量 250, 运动粘度 15 mm²/s (40℃), 简称 AB1] 作为添加剂之外, 其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

实施例 6

使用一种酯 (由季戊四醇与 2-甲基庚酸 (50%) 和 2-甲基辛酸 (50%) 的混合物反应生成的完全酯) 作为基油, 并使用相当于组合物总量 10 重量 % 的 PAG1 作为添加剂, 将二者配合以制备冷冻机油组合物。与上述方法同样地对该组合物进行评价。结果示于表 1 中。

比较例 1

除了使用 10 重量 % 的聚氧丁烯 (A) · 聚氧乙烯 (B) 二醇单丁基醚的无规共聚物 [A 单元/B 单元 (摩尔比) = 9/1, 运动粘度 4 mm²/s (40℃), 数均分子量 300, 简称 PAG4] 作为添加剂之外, 其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

比较例 2

除了使用 10 重量 % 的聚氧丁烯 (A) · 聚氧乙烯 (B) 二醇单丁基醚的无规共聚物 [A 单元/B 单元 (摩尔比) = 9/1, 运动粘度 320 mm²/s (40℃), 数均分子量 4,000, 简称 PAG5] 作为添加剂之外, 其余与

实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

比较例 3

除了添加剂的添加量相当于组合物总量的 30 重量%之外，其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

5 比较例 4

除了使用 50 重量%的烷基苯 1〔硬型单烷基苯，数均分子量 250，运动粘度 15 mm²/s (40℃)，简称 AB1〕作为添加剂之外，其余与实施例 3 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

比较例 5

10 除了使用 1 重量%的磷酸三(甲苯酯)(简称 TCP)作为添加剂之外，其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

比较例 6

除了不使用添加剂之外，其余与实施例 1 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

15 比较例 7

除了只使用实施例 6 中所用的酯之外，其余与实施例 6 同样地进行评价。结果示于表 1 中。

表 1

	试料	添加剂		毛细管流量 降低率(%)	体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	两层分离温 度($^{\circ}\text{C}$)
		数均分子量	配合量 (重量%)			
实施例 1	PVE+PAG1	920	5	4.5	3.70E+12	-50 $^{\circ}\text{C}$ 以下
实施例 2	PVE+PAG2	950	5	4.2	1.70E+12	-47
实施例 3	PVE+PAG3	1,060	10	4.8	8.10E+11	-4
比较例 1	PVE+PAG4	300	10	3.8	1.30E+10	-50 $^{\circ}\text{C}$ 以下
比较例 2	PVE+PAG5	4,000	10	6.7	5.60E+12	在室温下分离
实施例 4	PVE+PAG1	920	2	5.5	9.60E+12	-50 $^{\circ}\text{C}$ 以下
比较例 3	PVE+PAG1	920	30	3.9	5.30E+11	-38
实施例 5	PVE + AB1	250	30	2.8	7.30E+13	-24
比较例 4	PVE + AB1	250	50	2.6	8.20E+13	在室温下分离
实施例 6	酯 + PAG1	920	10	8.2	9.60E+11	-2
比较例 5	PVE + TCP	-	1	10.9	3.80E+13	-50 $^{\circ}\text{C}$ 以下
比较例 6	PVE	-	0	11.5	6.20E+13	-50 $^{\circ}\text{C}$ 以下
比较例 7	酯	-	0	18.3	6.70E+12	-7

工业实用性

本发明提供了一种冷冻机油组合物，当使用氢氟烃类、烃类、醚类、二氧化碳或氨类，优选氢氟烃类，代替引起环境污染问题的氯氟烃作为制冷剂时，该冷冻机油组合物不易引起毛细管的堵塞。